

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-164414

(43)Date of publication of application : 16.07.1991

(51)Int.Cl. C01B 31/02
B32B 27/04
C04B 35/52
C08K 7/06
D01F 9/14
D06M 15/19
// D06M101:40

(21)Application number : 01-300834

(71)Applicant : PETOKA:KK

(22)Date of filing : 21.11.1989

(72)Inventor : NAGATA YOSHIKAZU
NISHIMURA KASUKE

(54) CARBON FIBER COMPOSITE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce the carbon-fiber composite excellent in dimensional stability by impregnating the mat of carbon fibers having a specified bulk density with a specified amt. of thermoplastic resin, etc., and heat-treating the impregnated mat while reducing the pressure to appropriately increase the apparent volume.

CONSTITUTION: The mat of carbon fibers having 0.001-0.3g/cm³ bulk density is prepared. The carbon fiber is preferably made from pitch, formed by span bonding, melt blowing, centrifugal spinning, etc., and used as a continuous fiber or a short fiber of indefinite length. A mat is formed from the pitch fiber, infusibilized and carbonized to obtain the carbon-fiber mat. The mat is impregnated with the thermoplastic resin, thermosetting resin, pitch, etc., as the matrix, added, as required, with a filler, stabilizer, catalyst, etc., so that the content is controlled to 25-95%. The impregnated mat is heat-treated at a pressure lower than the impregnation pressure to increase the apparent volume ≥ 1.2 times. The heat treatment can be performed in a gap or die. Consequently, a carbon-fiber composite uniform in bulk density and strength is obtained at a low cost.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第 2 6 4 6 1 4 0 号

(45) 発行日 平成 9 年 (1 9 9 7) 8 月 2 5 日

(24) 登録日 平成 9 年 (1 9 9 7) 5 月 9 日

(51) Int. Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I
C08J 5/04			C08J 5/04
C01B 31/02	101		C01B 31/02 101 A
C04B 35/83			C04B 38/06 F
38/06			D01F 9/14 511
D01F 9/14	511		C04B 35/52 E
請求項の数 3 (全 4 頁)			

(21) 出願番号 特願平 1 - 3 0 0 8 3 4

(22) 出願日 平成 1 年 (1 9 8 9) 1 1 月 2 1 日

(65) 公開番号 特開平 3 - 1 6 4 4 1 4

(43) 公開日 平成 3 年 (1 9 9 1) 7 月 1 6 日

(73) 特許権者 9 9 9 9 9 9 9 9 9

株式会社ベトカ

東京都千代田区紀尾井町 3 番 6 号

(72) 発明者 永田 芳和

茨城県鹿島郡神栖町東和田 4 番地 鹿島

石油株式会社鹿島製油所内

(72) 発明者 西村 嘉介

茨城県鹿島郡神栖町東和田 4 番地 鹿島

石油株式会社鹿島製油所内

(74) 代理人 弁理士 佐々井 克郎

審査官 井出 隆一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭素繊維複合体およびその製造方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 メルトブローン法または遠心紡糸法で得られる不定長の短繊維状ピッチ系炭素繊維 5 ～ 70 重量 % を含有し、残余の主成分が熱可塑性樹脂もしくは、熱硬化性樹脂もしくはピッチ類を炭化処理したものであり、かつ気孔率が 30 ～ 98 容積 %、密度が 0.46g/cm³ 以下であることを特徴とするピッチ系炭素繊維複合体。

【請求項 2】 嵩密度が 0.001 ～ 0.3g/cm³ のピッチ系炭素繊維マット状物に、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂及びピッチ類からなる群から選択される含浸物質を 25 ～ 95 重量 % 含有率になるようにそれらの熔融状態で含浸させシート状物を作製した後、該含浸に使用した圧力よりも低い圧力下で、該シート状物の見掛けの体積が 1.2 倍以上に増大しうる空間内において、含浸温度より高く、かつ該含浸物質が流動できる温度に、該含浸されたシート状物

2

を維持する段階を含んでいる、請求項 1 記載のピッチ系炭素繊維複合体の製造方法。

【請求項 3】 該 1.2 倍以上に増大しうる空間が型内の空間であり、型の内形に応じた形状に含浸されたシート状物を成形することを特徴とする請求項 2 記載のピッチ系炭素繊維複合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

(イ) 産業上の利用分野

本発明は炭素繊維によって強化された気孔率の高い複合体およびその製造方法に関する。

本発明の複合体は弾性率が大きく、熱膨張率が極めて小さい炭素繊維によって強化されているため、寸法安定性が優れており、断熱材、軽量構造材、吸音材、衝撃吸収材として良好な性能を有する。

本発明の複合体は自己潤滑性の材料である炭素繊維を

主成分とするため、使用する樹脂を選択することにより、あるいは樹脂もしくはピッチを炭化することにより、摺動材もしくはバック材として使用することができる。

本発明の複合体は含有する炭素繊維の炭化程度を変えることにより、導電性材料にもあるいは絶縁性材料にもすることができる。導電性材料としては電磁波遮蔽材、制電ライニング材あるいは静電除去用のエレメント等を使用できる。絶縁性材料としては、電線被覆材等を使用できる。

本発明の複合体のうち、樹脂もしくはピッチ成分を炭化させたものは、優れた導電性と耐熱性を有し、また優れた化学的安定性を有するため、高温断熱材、燃料電池等の電極材料、高温で使用されるフィルター材料等に使

(ロ) 従来の技術

広範な産業分野において樹脂発泡体の用途は着実に伸びつつあるが、その耐久性、形態安定性等に関して種々の問題があることが知られている。特に耐摩耗性や強度が劣る欠点があり、これに対しては成形物の表層部の発泡率を低くする方法が有効とされている。

また強度や形態安定性が劣る問題に対しては、織物、不織布等の繊維構造体に樹脂を含浸させたものを用いる方法が知られている。この方法の欠点は気泡構造が繊維構造体の形態に依存し、そのため高度な軽量化は困難であることである。

軽量の繊維複合体を製造する方法としては、この外に成形時にガスもしくは発泡剤を混入する方法がよく知られているが、一般の発泡樹脂と異なり繊維が樹脂の膨張を阻害するため、繊維含量の低い箇所に発泡が集中し、均一な発泡状態が得難い問題がある。また発泡率を高めて気泡を薄膜化しても、繊維が気泡の破損を妨害するため、概してオープンセル型には成形し難い問題がある。

この問題を解決する方法として、欧州特許出願第148,763号には繊維長50mm以下の強化繊維をマットの形でランダム配置し、加熱による容量の増加により空隙を増大させ、軽量の繊維複合体を成形する技術が開示されている。この方法は確かにオープンセル型の気泡構造を製造するには優れた方法であるが、繊維長が大きくなると原料のマットの厚さ方向の強度が低くなり、使用中に薄く剥離し易い欠点がある。

特開昭64-40532号には曲がり状の炭素繊維を用いて多孔質かつ軽量の繊維複合体を製造する方法が開示されている。この方法は確かに軽量の点では優れているが、樹脂含量を大きくすることが困難な欠点があり、強度に著しい方向性があり、また層状に剥離する問題がある。

また特開平1-19043号には三次元織物、立体的ブレーディング、バイルを有する織物、クレーブを有する織物もしくはフリース等のような立体的な構造を有

し、構造の空隙に気体を保持出来るような空隙を有する繊維集合体を強化繊維として用い、含浸された繊維材料の厚さが増大するような温度で熱処理する技術が開示されている。この技術は確かに極めて嵩高い繊維複合体を製造できる利点を有するが、原料の繊維集合体の製造の際に繊維を折り曲げたり摩擦する工程が多く、ガラス繊維や炭素繊維のように伸度の小さい繊維を原料とすることが困難である問題を有する。

(ハ) 発明が解決しようとする課題

10 本発明は気泡のような空隙構造を有する繊維複合体の欠点である、嵩密度が均一でなく、強度に顕著な方向性を持ち、層状に剥離し易く、オープンセル構造を取り難い性質を改善することを目的とする。

本発明はまた空隙構造を有する繊維複合体の欠点を改善するために、強化用繊維として特殊な集合体を用いる必要があり、コスト高の原因となっている問題を解決することを目的とする。

(二) 課題を解決する手段

20 本発明はピッチ系短繊維状炭素繊維5~75重量%を含有し、残余の主成分が熱可塑性樹脂もしくは熱硬化性樹脂もしくはピッチ類(以下これらを総称するときにはマトリックス成分と呼ぶ)を炭化処理したものであり、気孔率が30~98容積%であることを特徴とするピッチ系炭素繊維複合体である。

本発明の炭素繊維は好ましくはピッチ系のものである。また該炭素繊維は不定長の短繊維であることが特に好ましい。

30 本発明のピッチ系の炭素繊維複合体は、嵩密度0.001~0.3g/cm³のピッチ系炭素繊維マット状物にマトリックス成分を含有率が25~95重量%になるように含浸させシート状物を作製した後、該含浸に使用した圧力よりも低い圧力下に、含浸後のシート状物が見掛けの体積を1.2倍以上増大する条件で加熱処理することにより製造する。マット状物とは紙、不織布のように繊維がある程度の厚さに、特別の構造を持たずに成形された繊維集合体である。

40 本発明のマット状物は、どのような炭素繊維から作ったものであっても良いが、好ましくはピッチ系の炭素繊維でかつ不定長の短繊維から成るものであり、好ましい製造法としてはメルトブローン法、遠心紡糸法がある。

メルトブローン法は高速気流の中に出口を有する紡糸孔もしくはスリットから紡糸原料を吐出させ、繊維に形成する方法である。紡糸原料がピッチの場合、スリット状の高速気流の吐出孔の中に紡糸孔を一列に並べる方法、あるいは紡糸原料の吐出するスリットを設ける方法、および孔状の高速気流の吐出孔の中に紡糸孔を1個ないし数個設ける方法が知られている。紡出し繊維はやはり平面的な受器の上に採取してマット状物を製造する。

50 遠心紡糸法は紡糸原料を高速回転するポットから遠心

力によって散布して液硬化し、固化して繊維とする方法である。紡出した繊維はやはり平面的な受器の上に採取してマット状物を製造する。

メルトブローン法または遠心紡糸法で製造される。不定長の短繊維とは、刃物等により切断された繊維ではなく、紡糸時に形成された繊維長数mmないし数十mmの短繊維であり、概して広い繊維長分布を有するものである。

このようにして得られたピッチ系炭素繊維のマット状物は、常法により不融化および炭化を行い、炭素繊維のマットとする。炭化は加工性の良い状態で加工するために炭化温度500～800℃で実施することも可能であり、導電性を改良するために炭化温度1700℃以上で実施することも可能である。

本発明のピッチ系の炭素繊維複合体に用いられるピッチ系炭素繊維のマット状物は、嵩密度が0.001～0.3g/cm³のものである。嵩密度は多孔質の受器の上にピッチ系炭素繊維を採取する際の、受器背面からの吸引の強さ、および不融化、炭化時のマットに加えられる圧力、およびマットに加えられる絡合処理によって変化する。嵩密度が0.001g/cm³以下のものは気流や静電気等により変形し易く、取り扱いが難しいので好ましくない。嵩密度が0.3g/cm³以上の物は含浸後の加熱処理による体積の増大が小さく、軽量の炭素繊維複合体が得られ難い。嵩密度は好ましくは0.003～0.1g/cm³である。

マット状物に含浸するマトリックス成分はフィラー、安定剤、触媒等の添加物を含めてピッチ系炭素繊維複合体の25～95重量%である。マトリックス成分が25%以下の場合にはピッチ系炭素繊維マットに均一に含浸することが難しいので好ましくない。また95%以上の場合、加熱処理による体積の増大を行う際に流れて低い部分に移動し、嵩密度に大きな変動を生じるので好ましくない。このようなマトリックス成分の流れを止めるような条件で処理した場合は、体積の増大が困難である。マトリックス成分は好ましくはピッチ系炭素繊維複合体の35～90重量%である。

含浸後のシート状物の加熱処理による見掛けの体積の増大は、1.2倍以上好ましくは1.5～30倍である。また増大後の体積は含浸前の体積の80%以下であることが好ましい。加熱処理の温度は含浸温度より高く、マトリックス成分の流動性が良好な温度であれば良い。マトリックス成分としては熱可塑性樹脂もしくはピッチ類が、このような温度条件を広く取ることが出来るため好ましい。熱可塑性樹脂としてはポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアセタール、ポリフエニレンスルフィド、ポリエーテルエーテルケトン等が用いられる。これにはマイカ、タルク、シリカ等のフィラーや発泡剤、顔料等を添加することが可能であり、また2種類以上の樹脂の混合も可能である。

マトリックス成分として、熱硬化性樹脂を使用する場

合、得られたピッチ系炭素繊維複合体を概して高い温度で使用することができる利点がある。また多くの熱硬化性樹脂では、炭化の際に難黒鉛化炭素を生成するため、ピッチとは異なる性能の炭素炭素繊維複合体の原料とすることができる。熱硬化性樹脂としてはフェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、熱硬化性ポリエステル樹脂、熱硬化性ポリウレタン樹脂等が用いられる。この中でもフェノール樹脂のノボラックやポリイミド樹脂のように硬化前の樹脂が熱溶解性であるものは、本発明による軽量ピッチ系炭素繊維複合体の製造に好適である。

熱硬化性樹脂を使用する場合には、複合体の体積を増加させる処理を、熱硬化が高速で進行する温度よりも低温で行う必要がある。

とくり軽量化を必要とする場合には、フィラーとして中空部を有するものを使用することができる。中空部を有するフィラーとしては、ガラスバルーン、シラスバルーン、パーミキュライト、あるいは発泡した黒鉛等が用いられる。

ピッチ系炭素繊維マットに対するマトリックスの含浸は、樹脂もしくはピッチの粉末とマットとの積層加熱による方法、マトリックス成分の溶解物の直接含浸による方法、マトリックス成分を溶剤に溶かしてマット状物に含浸し、乾燥等により溶剤を除去する方法により実施する。

本発明のピッチ系炭素繊維複合体の製造の際の、見掛けの体積を増大する条件での加熱処理は、好ましくは型の中で行われ、型の内形に応じた形状に成形することが好ましい。これによりある程度の範囲の形状の成形物が得られるほか、成形物の嵩密度も適当な値に制御することができる。成形物は平板、曲板、波板、L字棒、U字棒、半球殻等の形状が可能である。

見掛けの体積を増大する処理の後は冷却しても体積の減少は極めて少なく、多孔化した複合体が得られる。

(ホ) 作用

本発明の複合体の原料であるピッチ形炭素繊維の不定長の短繊維のマット状物は、ピッチの熔融紡糸の際に比較的嵩密度が小さい状態で安定に体積させ、不融化、炭化することが可能である。

このような嵩密度が小さいマット状物に、樹脂あるいはピッチ類を加圧下において含浸させた後、より高温かつ低圧の状態で繊維形態を回復させて繊維の間隙に周辺気体を侵入させ、嵩密度を低下させる。繊維形態の回復は炭素繊維の持つ形状記憶効果によるものと推定される。

(ヘ) 実施例

次に、実施例により本発明を更に具体的に説明する。

実施例 1

軟化点285℃、光学異方性分率100%の石油系ピッチを原料としてメルトブローン法により得た、目付160g/m²

10

20

30

40

50

の炭素繊維マット状物と、厚さ190 μ mのPBTフィルムを原料とし、繊維複合体の成形を行った。

炭素繊維マット5枚PBTフィルム6枚を交互に積層し、280℃のプレスに挟んで実質的に無荷重で7分間予熱し、120kg/cm²の加圧下に1分間のプレス成形を行い、厚さ2.4mmの積層板を得た。

この積層板をホットプレスの間隔を開いて7分間放置し、間隙いっぱいまで膨張させた後、冷却プレスに移して冷却して低密度の成形体を得た。ホットプレスの間隔を開いた割合（膨張率）と得られた成形体の性能を表1に示す。なおいずれの成形体も層間剥離はなく、良好であった。

表1 膨張率と成形体の性能

試験No	11*	12*	1	2	3	4
膨張率(倍)	1.0	1.1	2.1	3.3	6.8	10.0
密度 (g/cm ³)	0.98	0.89	0.46	0.30	0.14	0.11
曲げ剛性 (kg・cm ²)	300	273	647	745	318	305
体積抵抗率 (Ω ・cm)	0.10	0.12	0.26	0.54	0.85	0.95
吸音率 (1000Hz)	0.08	0.08	0.13	0.30	0.55	0.71
電磁波遮蔽性 (dB)	51		65			
層間剥離	なし	なし	なし	なし	なし	なし

注：*＝比較例

実施例 2

実施例1と同様のピッチから得た、目付50g/m²の炭素繊維マット6枚、厚さ22 μ mの熱可塑性ポリウレタンのフィルム7枚を交互に積層して、190℃のプレスに挟んで8分間予熱した後、30kg/cm²の加圧を8分間行うことにより繊維間に樹脂を含浸させた。このシート状物を一旦冷却した後、220℃の加熱炉中で厚さ3.0mmの隙間の中で約4.0倍に膨張させた後、冷却し成形物を得た。得られた成形体の性能を表2に示す。

使用したポリウレタン（株）クラレ製造のポリエステル系ポリウレタン「クラミロンU」である。表中のポリウレタン種類を示す番号は型番である。

表2 ポリウレタン系の炭素繊維複合体の性能

試験No	21	22
ポリウレタン種類	1180	1195
膨張率 (倍)	3.9	4.0
密度 (g/cm ³)	0.32	0.35
厚さ (mm)	3.0	2.9
曲げ剛性 (kg・cm ²)	1960	6170

試験No	21	22
体積抵抗(Ω ・cm) 厚さ方向	260	320
// 面方向	1.1	1.9

実施例 3

実施例1のPBT樹脂フィルムのかわりに、軟化点290℃のメソフェースピッチの粉末を用い、同様にして加熱プレスして炭素繊維マットに含浸した後、加熱処理して体積を膨張させ、空気酸化によりピッチを不融化し、炭化したものは炭素炭素繊維複合体として優れた嵩高さと、形態安定性を有していた。

実施例 4

実施例1のPBT樹脂フィルムのかわりに、ノボラック樹脂をメタノール溶液で室温で加圧含浸し、60℃で水およびメタノールを乾燥させながら膨張させた。

このフェノール樹脂複合体は、さらに160℃に60分間熱処理して樹脂を硬化させたところ、すぐれた軽量性、形態安定性を示した。

またこのフェノール樹脂複合体を1400℃の不活性雰囲気中で熱処理し、炭化させたものは、炭素炭素繊維複合体として優れた嵩高さと、形態安定性を有していた。

(ト) 発明の効果

本発明の複合体は弾性率が大きく、熱膨張率が極めて小さい炭素繊維によって強化されているため、寸法安定性が優れており、断熱材、軽量構造物、吸音材、衝撃吸収材として良好な性能を有する。

本発明の複合体は自己潤滑性の材料であるピッチ系炭素繊維を主成分とするため、使用する樹脂の選択あるいは樹脂もしくはピッチの炭化により、摺動材もしくはパッキング材として使用することができる。

本発明の複合体は含有するピッチ系炭素繊維の炭化程度を変えることにより、導電性材料にもあるいは絶縁性材料にもすることができる。導電性材料としては電磁波遮蔽材、制電ライニング材あるいは静電気除去用のエレメント等に使用できる。絶縁性材料としては、電線被覆材等に使用できる。

本発明の複合体のうち、樹脂もしくはピッチ成分を炭化させたものは、優れた導電性と耐熱性を有し、また優れた化学的安定性を有するため、高温断熱材、燃料電池等の電極材料、高温で使用されるフィルター材料等に使用される。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開 昭57-129814 (JP, A)
)
特開 昭54-41295 (JP, A)
特開 昭62-288633 (JP, A)
)
特開 昭57-90048 (JP, A)